

POWERED BY **Dialog**

**Stable aq. dispersion of particles - comprises polymer selected from polyvinylmethyl ether and block copolymer of polyvinylmethyl ether and polyvinyl ether, flocculated by heating to higher than transition temp.**

**Patent Assignee:** PHILIPS ELECTRONICS NV; PHILIPS NORDEN AB; US PHILIPS CORP

**Inventors:** DE LAAT A W M; SCHOO H F M

#### Patent Family

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Week	Type
WO 9528213	A1	19951026	WO 95IB234	A	19950404	199548	B
EP 703815	A1	19960403	EP 95912391	A	19950404	199618	
			WO 95IB234	A	19950404		
JP 8511728	W	19961210	JP 95526833	A	19950404	199710	
			WO 95IB234	A	19950404		
US 5849219	A	19981215	US 95420273	A	19950411	199906	
			US 97787716	A	19970124		

**Priority Applications (Number Kind Date):** EP 94201006 A ( 19940413)

**Cited Patents:** EP 246105 ; EP 455077

#### Patent Details

Patent	Kind	Language	Page	Main IPC	Filing Notes
WO 9528213	A1	E	20	B01D-021/01	
Designated States (National): JP					
Designated States (Regional): AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE					
EP 703815	A1	E		B01D-021/01	Based on patent WO 9528213
Designated States (Regional): DE FR GB NL					
JP 8511728	W		19	B01D-021/01	Based on patent WO 9528213
US 5849219	A			B01J-013/00	Cont of application US 95420273

#### Abstract:

WO 9528213 A

A stable aq. dispersion of particles comprises a polymer selected from polyvinylmethyl ether and a new block copolymer of polyvinylmethyl ether and a polyvinyl ether. The ether gp., bonded to the main chain via the oxygen atom, is adsorbed onto the surface of the particles. The dispersion can be flocculated by increasing the temp. to a value above a transition temp..

Also claimed are: (1) a block copolymer of formula  $H(CH_2CH(OCH_3))_n(CH_2CH(OR))_mH$  (I), R = an organic residue;  $n+10-10,000$ ; and  $m = 2-500$ . The ratio of  $n:m = 1:1-500:1$ . (2) the prepn. of a block copolymer; and (3) the prepn. of a

homogenous poured mixt..

USE - The process is used in the mfr. of, in partic., ceramic powders from oxidic materials. These powders are often used in the mfr. of electronic components, such as multilayer ceramic capacitors and actuators, e.g. piezo-electric actuators. The new block copolymer can be used as a dispersing agent and flocculant.

ADVANTAGE - The powders have a very high homogeneity, and the dispersion does not exhibit undesired and untimely flocculation or partial flocculation.

Dwg.0/0

Derwent World Patents Index

© 2004 Derwent Information Ltd. All rights reserved.

Dialog® File Number 351 Accession Number 10472283

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平8-511728

(43) 公表日 平成8年(1996)12月10日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	
B 0 1 D 21/01	1 0 6	9344-4D	B 0 1 D 21/01	1 0 6
C 0 8 F 297/00	M R C	7537-4 J	C 0 8 F 297/00	M R C
C 0 8 L 53/00	L L Y	7537-4 J	C 0 8 L 53/00	L L Y
// C 0 8 F 216/06	M K V	9166-4 J	C 0 8 F 216/06	M K V
216/16	M K Y	9166-4 J	216/16	M K Y
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求(全 19 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平7-526833  
 (86) (22) 出願日 平成7年(1995)4月4日  
 (85) 翻訳文提出日 平成7年(1995)12月12日  
 (86) 国際出願番号 P C T / I B 9 5 / 0 0 2 3 4  
 (87) 国際公開番号 W O 9 5 / 2 8 2 1 3  
 (87) 国際公開日 平成7年(1995)10月26日  
 (31) 優先権主張番号 9 4 2 0 1 0 0 6 . 7  
 (32) 優先日 1994年4月13日  
 (33) 優先権主張国 欧州特許機構 (E P)  
 (81) 指定国 E P (A T, B E, C H, D E, D K, E S, F R, G B, G R, I E, I T, L U, M C, N L, P T, S E), J P

(71) 出願人 フィリップス エレクトロニクス ネムローゼ フェンノートシャップ  
 オランダ国 5621 ベーアー アイन्दーフエン フルーネヴァウツウェッハ 1  
 (72) 発明者 デ ラート アントニウス ウィルヘルムス マリア  
 オランダ国 5621 ベーアー アイन्दーフエン フルーネヴァウツウェッハ 1  
 (72) 発明者 スホー ヘルマンヌス フランシスカス マリア  
 オランダ国 5621 ベーアー アイन्दーフエン フルーネヴァウツウェッハ 1  
 (74) 代理人 弁理士 杉村 暁秀 (外1名)

(54) 【発明の名称】 水性分散液の加熱凝集方法

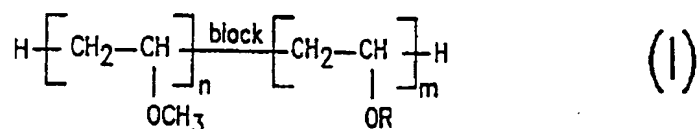
(57) 【要約】

本発明は、温度を転移温度より高温に上げることによって凝集することができる安定な水性粒状分散液に関し、該分散液がポリビニルメチルエーテル並びにポリビニルメチルエーテルとポリビニルエーテルとのブロック共重合体からなる群から選ばれたポリマーからなり、該ポリマーのエーテル基が酸素原子を介して主鎖に結合しており、粒子の表面に吸着されることを特徴とする。本発明は更に、上記の種類のブロック共重合体およびその製造方法に関する。本発明によれば、非常に高い均一性を有する微細セラミック粉末を得ることが出来る。

【特許請求の範囲】

1. 転移温度より高い数値に温度を上げることによって凝集させることができる安定な水性粒状分散液であって、該分散液がポリビニルメチルエーテル並びにポリビニルメチルエーテルとポリビニルエーテルとのブロック共重合体からなる群から選ばれたポリマーからなり、酸素原子を介して主鎖に結合している該ポリマーのエーテル基が粒子の表面に吸着されていることを特徴とする水性分散液。
2. ブロック共重合体が式 (I) に対応することを特徴と請求項 1 に記載した分散液。

式 (I)



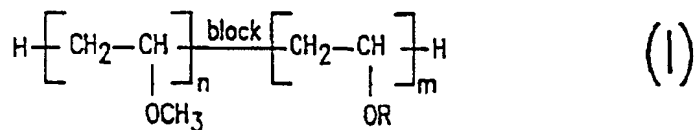
式中、Rは粒子の表面に吸着する有機残基であり、nは10-10,000、mは2-500、n:mの比は1:1乃至500:1の範囲である。

3. 請求項 2 に記載の分散液において、ブロック共重合体は式 (I) に対応しており、mとnの数値は同請求項と同様の範囲にあり、Rが随時酸残基あるいはその塩で置換可能な炭化水素基、置換あるいは非置換アミノ基、環構造中に少なくとも1つの窒素原子を含む複素環基、アルコキシ基あるいはアリーロキシ基であることを特徴とする分散液。

4. Rが1-20個の炭素原子を有する脂肪族カルボン酸であることを特徴と請求項 3 に記載の分散液。

5. 式 (I) に対応するブロック共重合体。

式 (I)



式中、Rは粒子の表面に吸着する有機残基であり、nは10-10,000、mは2-500、n:mの比は1:1乃至500:1の範囲である。

6. Rが随時酸残基あるいはその塩で置換可能な炭化水素基、置換あるいは非置換アミノ基、環構造中に少なくとも1つの窒素原子を含む複素環基、アルコキシ基あるいはアリールオキシ基であることを特徴とする請求項5に記載のブロック共重合体。

7. 有機溶媒によるメチルビニルエーテルの溶液を開始剤の存在下で低温で重合化させ、低温反応生成物を有機溶媒の存在下でR'が有機残基あるいは有機残基に変化させることが可能な中間置換基である式 $H_2C=CH-O-R'$ で表される化合物と反応させることによりブロック共重合体を製造することを特徴とする請求項5乃至6に記載したブロック共重合体の製造方法。

8. 固体出発材料を粉砕して小粒子を形成し、該小粒子を、酸素原子を介して主鎖に結合しているエーテル基が粒子の表面に吸着されるポリビニルメチルエーテルあるいはポリビニルメチルエーテルとポリビニルエーテルとのブロック共重合体からなる水性媒質に分散させ、その後得られた安定な水性分散液を転移温度よりも高い温度に加熱して、分散している粒子を凝集させ、その後得られた沈殿を分離することを特徴とする均一な粉末混合物の製造方法。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 水性分散液の加熱凝集方法

本発明は、温度を転移温度より高温に上げることによって凝集することができる安定な水性粒状分散液に関する。

多くの重要な技術的な方法においては、粒子を水性分散液から分離する必要がある。分散させた粒子の直径は様々で、例えば数十 $\mu\text{m}$ から数 $\mu\text{m}$ の広い範囲で変化し得る。粒子を大径かつ容易に凝集する構造体に凝集することができるのであれば、即ち、水性分散液中に沈降するような構造体にすることができるのであれば、このような分散液は、例えば濾過方法によってより効果的に排水することができる。脱水法あるいは排水法とも呼ばれるこのような分離方法は、例えば製紙産業で排水を精製するためあるいは生物的懸濁液あるいは細菌性の懸濁液を脱水するために行われる。

酸化物材料から粉末、特にセラミック粉末を製造する分野は、重要な適応分野の1つである。このようなセラミック粉末の製造においては、構成成分の酸化物粒子、特に様々な種類の金属酸化物の粒子を十分完全に混合しなければならない。このような混合は、水に粒子を分散させて同時にあるいはその後ミキサー中で該粒子を完全に混合することによって行う。混合中に粒子が凝集あるいは沈降すると結局粒子混合物が不均一になるので、該金属酸化物の粒子を混合している間は、粒子が凝集したり沈降したりすることは許されない。この粒子の凝集あるいは沈降に起因する不均一な粒子混合物は、最終的に製造されるセラミック粉末の物性にマイナスの効果を与える。方法上及び技術的な理由から、混合終了後に得られた分散液の状態を所定の時間（滞留時間）保つことも可能としなければならないが、この場合、例えば種々の金属酸化物の粒子の凝集速度が異なることによって粒子混合物が不均一となることは避けなければならない。

従って本発明の目的は、最少数の補助手段を用いて、一方では安定した水性粒状分散液を提供しながら、他方ではそのような安定した分散液をできる限り単純な方法で凝集させることにある。

本発明によれば、この目的は、ポリビニルメチルエーテル並びにポリビニルメ

チルエーテルとポリビニルエーテルのブロック共重合体からなる群から選ばれたポリマーからなる安定した水性粒状分散液を用いることによって達成される。このエーテル基は、酸素原子を介して主鎖に結合しており、粒子の表面に吸着されている。

本発明に至る実験において、ポリビニルメチルエーテル（PVME）が、水性媒体中の粒子、特に $\text{PbO}$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 等の金属酸化物の粒子（の混合物）の上に特に十分に吸着されるという驚くべき事実を発見した。また驚いたことに、水中のPVMEの溶解度は、吸着された状態からPVME分子あるいは分子セグメントが粒子からある一定の距離、溶液の濃度的にはいわゆる立体障害を示すに十分な距離だけ伸びて、分散液を安定化するものであることを発見した。PVMEによって、分散されるべき粒子の表面での十分な吸着と、溶液中の分子鎖の成長（非ラベル化）による十分な立体効果、との間に適切で微妙なバランスが取られている。

立体障害によって分散液が安定化されること自体は、既知の物理現象であり、浸透圧についての理論で説明できるものである。

表面が溶液中に突き出ているポリマー分子からなる2つの粒子が互いに近接した場合、該2粒子の間の領域でポリマー分子あるいはそのセグメントの濃度が上昇する。その結果、この領域で浸透圧が局所的に上昇し、溶媒液が引き寄せられて濃度差が縮められる。これが粒子の分散を促し、分散液は安定化される。

水性分散液に対し少量のPVME、好ましくは粒子領域 $1\text{ m}^2$ 当たり0.5 – 20 mg PVMEの濃度で加えることによって、本発明に係る分散液中の粒子の表面に簡単にPVMEを付与することができる。

本発明に係る安定した水性分散液は、分散液の温度を上昇させることによって凝集させることができる。粒子は約 $35^\circ\text{C}$ の転移温度で凝集し、得られた沈降物を濾過することによって分離した後乾燥させることにより、上記複数の酸化物が十分完全に混合した粉末を得ることができる。

粒子の凝集およびその結果としての安定な分散液の $35^\circ\text{C}$ での崩壊は、粒子上に吸着されたPVMEの分子鎖が、始めは溶液の中に突き出ているが、後に粒子

表面に引き込みあるいは沈降するために起こる。このような現象によって立体障害が減少し、凝集を生ずるのである。

凝集させるのに温度を上げるだけで十分であるということは非常に興味深く特殊な特徴である。この温度の上昇もごく小さいものであるため、本工程のエネルギー消費上好ましい影響を与える。上で述べたように、本発明では、NaCl等の塩を添加したり、あるいは有機溶剤を混合することなく凝集させることができるが、勿論、所望により、水溶性塩を本発明に係る分散液に添加して凝集工程を促進させることもできる。転移温度を例えば31℃から40℃もしくはそれ以上に上げる必要があるような場合には、特定のアルコール中に加えた水混和性有機溶剤も本発明に係る分散液に添加することができる。

また、本発明に係る安定した分散液は、エーテル基が酸素原子を介して主鎖に結合しかつ粒子の表面に吸着されている、ポリビニルメチルエーテルとポリビニルエーテルとのブロック共重合体の形をとった重合体からなる分散液を用いることによって得ることができる。このブロック共重合体を、以下では『PVME-PVER』とも呼ぶが、このPVERは置換あるいは非置換ポリビニルエーテルからなるポリマー鎖の一部分を指すものである。『ブロック』なる語句は、ポリマー鎖の第1の部分（ブロック部）がPVMEのみあるいは実質的にPVMEのみからなり、この第1の部分に結合されているポリマー鎖の第2の部分がPVERのみあるいは実質的にPVERのみからなるブロック共重合体を指すために用いられている。『実質的に・・・のみ』なる表現は、関連するブロック内に、例えばビニルメチルエーテル等の別のモノマーが少量存在することを許容することを意味すると理解されたい。

このように、共重合体は2つのブロックからなる。PVERブロックはいわゆるアンカーブロックであり、このブロックは分散している粒子の表面に共重合体を結合するのに用いられている。特に、置換基Rを選択することによってアンカーブロックが粒子上に吸着する度合を制御することが可能となる。Rを変更することによって、アンカーブロックを多種多様の粒子、特に上記したように多種多様に変化させた酸化物材料の粒子に結合することができる。このアンカーブロックは特に共重合体を粒子の表面に結合すべく設計意図したものであるので、この

ブロック共重合体を用いることは、ホモポリマーPVMEを用いる場合に比べて一般的により効果的である。また、ブロック共重合体を用いた場合の方が、吸着が起こる粒子のスペクトル（種類）も多い。

ブロック共重合体の第2のブロックは、PVMEブロックであり、このブロックを以下では溶解化ブロックとも呼ぶ。このブロックの分子は、粒子の表面上のアンカーブロックから水性分散液中に延在して、35℃未満で達成される立体障害が良好で分散液が安定化するのを確実にする。分散液の温度を35℃（転移温度）より高くすると、溶解化ブロックの分子が粒子の表面に沈着して立体障害が除去されあるいは少なくとも実質的に除去されるので、分散液の凝集が直ちに生ずる。

化学式シートの式（I）のブロック共重合体を用いることによって良好な結果が得られる。式中、Rは粒子の表面に吸着する有機残基であり、nは10-100,000、mは2-500、n:mの比は1:1乃至500:1の範囲である。

nの数値は、mの数値よりも実質的に大きいことに留意すべきである。このことは、溶解化ブロックの鎖の長さがアンカーブロックの鎖の長さよりも実質的に長いことを意味する。特に、nの適切な数値は50-5,000の範囲であり、100-1,000の範囲が更に好ましい。mの適切な値は5-250の範囲であり、特に10-100の範囲が好ましい。

上記のことは特に、置換基Rが随時酸残基あるいはその塩で置換可能な炭化水素基、置換あるいは非置換アミノ基、環構造中少なくとも1つの窒素原子を含む複素環基、アルコキシ基あるいはアリールオキシ基を示す上記式（I）のブロック共重合体について当てはまる。

最適なブロック共重合体は、Rが1-20の炭素原子、好ましくは1-6の炭素原子を有する脂肪族カルボン酸である式（I）に対応する。

上記の式（I）のブロック共重合体は、新規の化合物である。本発明は、この物質に関するものでもあり、該化合物は転移温度未満の温度においては水性分散液中で分散剤として用いることができ、転移温度より高い温度では凝集剤として作用する。

式（I）の化合物は、有機溶媒によるメチルビニルエーテルの溶液を開始剤の

存在下で低温で重合化させ、この低温反応生成物を有機溶媒の存在下でR'が有機残基あるいは有機残基に変化させることが可能な中間置換基である式 $H_2C=CH-O-R'$ で表される化合物と反応させることによって製造することができる。

本発明のブロック共重合体の製造に好適に用いることができる溶媒としては、例えば、ジクロロメタン等の塩素化炭化水素あるいはヘキサン等のアルカンがある。好適な中間置換の例としては、特にエチルマロネート等の脂肪族ジカルボン酸のアルキルエステルがある。

Rが3個の炭素原子を有する脂肪族カルボン酸である式(Ⅰ)のブロック共重合体の製造反応工程図を化学式シートに(Ⅱ)として示す。

反応1は、溶媒ジクロロメタン及びヘキサン中でH<sub>1</sub>IとI<sub>2</sub>の開始剤系によって起こる開始反応である。

反応2は、P<sub>1</sub>ME(溶解化ブロック)のポリマー鎖が作られる成長工程である。その後、ジエチル(2-(ビニルオキシ)エチル)マロネートを重合性反応生成物(B)に付加することによって反応3によりブロック共重合体(C)が形成される。

最後の生成物をアルカリ性あるいは酸性化した水-アルコール混合物で加水分解すると、加水分解の他に脱カルボキシ化が生じ、所望のブロック共重合体(D)が得られる。

更に、本発明は均一な粉末混合物を製造する方法に関し、該方法では、固体出発材料を粉砕することによって、ポリビニルメチルエーテルあるいはポリビニルメチルエーテルとポリビニルエーテルとのブロック共重合体からなる水性媒質中に分散される小粒子を形成し、酸素原子を介して主鎖に結合しているポリマーのエーテル基が該粒子の表面に吸着される。その後、得られた安定な水性分散液を転移温度よりも高い温度に加熱して、分散している粒子を凝集させ、得られた沈殿を分離する。

本発明の方法は、特にセラミック粉末の製造上とりわけ重要である。セラミック粉末は、しばしば多層セラミックコンデンサーやアクチュエータ等の電子部品、例えば圧電アクチュエータの製造に用いられる。従って、このような目的に用

いるセラミック粉末は、非常に均一な組成であることが緊要である。これは、本発明の上記方法で達成できる。

粉碎工程は、ボールミルを用いて被粉碎固体セラミック材料に水を添加して実施しているので、均一なスラリー（分散液）が得られる。本発明によれば、PVMEあるいは好ましくはPVME-PVERからなる上記ブロック共重合体をスラリーに加えている。この方法では、安定かつ均一な分散液が得られ、分散液にタイミングが悪く望ましくない凝集や部分的な凝集が生じたりすることはない。本発明の方法によらなければ、沈殿が制御されずに多かれ少なかれ生じてしまい、最終生成物が不均一となる。本発明の方法によれば、後に単に温度を上げるだけで均一な分散液を瞬時に凝集させることもできる。これによって、均一な沈殿物を得ることが可能となるので、これは非常に重要な特徴である。もし、本発明と異なり、凝集が長い時間かかったり、部分的にのみ生ずる場合には、得られる沈殿物は不均一となる。

従って、本発明の方法は、2つ必須の方法上の工程、すなわちa) 沈殿せずかつ凝集しない安定な分散液を作る工程、及びb) 単に温度を上げるだけでこの分散液を瞬時にかつ完全に凝集させる工程とに基づいている。本発明の方法で用いる固体セラミック材料は、既知の方法により、例えば金属酸化物等の無機構成成分の均一な混合物を高温で焼結することにより製造できる。

本発明の方法は、このような構成成分からなる均一混合物を製造するのにも非常に好適に用いられる。この目的で、構成成分の粒子を粉碎してPVMEあるいは好ましくはブロック共重合体を加えた水性溶媒に分散させる。このようにして、安定な分散液が得られる。最終生成物を不均一にする、ある特定の構成成分の凝集は無視できるものとする。温度を上げると、該分散液は直ちに凝集する。得られた沈殿物は、濾過することによって容易に分離できる。得られた濾過ケーキは非常に均一な組成を有し、ケーキを破壊後上記焼結工程に付すことによってセラミック材料を製造することができる。

本発明を実施例によって説明する。

実施例1：化学式シートの式(III)のブロック共重合体の製造

−20℃で保護ガス（アルゴン）中で150mlのジクロロメタンに48gの

メチルビニルエーテル (MVE) を加えた。−70℃まで冷却した後、0.53 MのHIのヘキサン溶液2.6 mlを加えた。その後、固体I<sub>2</sub> 350 mgを加えた。溶液をゆっくりと−30℃まで加熱した。18時間後、ガスクロマトグラムでMVEは検出できなかった。その後、15.9 gのジエチル (2- (ビニルオキシ) エチル) マロネートを加えた。−30℃で18時間反応させた後、冷却したメタノール/アンモニアを加えることによって反応混合物を冷却した。溶液を10%のNa<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>水溶液と脱鉱水化した水で2回づつ洗浄した。溶媒を蒸発させた後、ポリマーをNMRで分析した。NMRにより、ブロック長さn:mの比が10:4であることが判明した。アルカリ溶液 (水/エタノール=9.8:1中) を50℃で30分加熱して、マロネートエステル基を加水分解した。得られた水溶液を透析しかつ蒸発させた後、マロン酸エステルブロックが完全に加水分解されたことが判明した (NMR)。

アンカーブロックのブロック長さmは実質的に一定の数値で維持したままでPVMEのブロック長さnを増加させた一連のブロック共重合体を用意した (表1参照)。

表 1

共重合体 No.	使用した n/m 比	算定 n/m 比 (NMR)	M <sub>n</sub>	D
1	400/50	390/60	20,000	1.1
2	200/50	190/60	12,000	1.2
3	600/50	590/60	25,000	1.3
4	400/50	80/70	決定せず <sup>a</sup>	決定せず <sup>a</sup>

表1中、M<sub>n</sub>は平均分子量を示し、Dは多分散性を示す。

実施例2：ブロック共重合体3を用いた酸化物の水性分散液の安定化および凝集化

表1のブロック共重合体3を下記の表2第3欄に示す量で含む水溶液1.5 g中に、表2 (第2欄) に列記した酸化物の粉末100 mgを超音波振動装置を用いて分散した。その後、得られた分散液の性質及び安定度を顕微鏡で調べた。結果を表2の第4欄に示す。さらに一連の試験で、分散液を50℃に加熱して分散

液に凝集を起こした。得られたものを顕微鏡で調べ、その結果を第5欄に示す。

表 2

試料 No.	酸化物	酸化物1g当たりの 転化ブロック共重合体量 (mg)	分散液の安定度	50℃における 凝集
1	PbO	0	—	—
2	PbO	44	++	+
3	ZrO <sub>2</sub>	0	—	—
4	ZrO <sub>2</sub>	39	++	+
5	TiO <sub>2</sub>	0	—	—
6	TiO <sub>2</sub>	33	+±	+
7	酸化物の混合物	0	+—	—
8	酸化物の混合物	33	++	+

以下の意味を有する記号によって分散液の安定度を示す。

- ++ = 優良、ブラウン粒子のみ
- +± = 非常に良好、ブラウン粒子と少量の凝集粒子
- +— = 十分に良好、ブラウン粒子といくつかの比較的大きな凝集粒子
- = 不良、比較的大きな凝集粒子が顕著

凝集に関する記号は、以下の意味を有する。

- +
  - ±
  -
- 完全に凝集（最大の効果）  
実質的に凝集（良好な効果）  
凝集なし（効果なし）

表中の『酸化物の混合物』は、試料Nos. 1、3及び5の酸化物に加え、更に少量の酸化タングステン及び酸化ランタンを含む。

実施例3：セラミック粉末の安定化及び凝集化

上記した酸化物の混合物を加熱下で焼結した。得られたセラミック生成物は、

ブロック共重合体3を異なる量含んだ水を加え、粒径が数ミクロンになるまでボールミルで粉砕した。このようにして得た分散液は、分散液1グラム当たりセラ

ミック生成物を0.5g含んでいた。分散液の安定度は、顕微鏡で調べた試料により決定した。分散液の温度を50℃に上げると、その温度で、添加ブロック共重合体の量に従って、凝集が生じた。試料を取り出し、顕微鏡で凝集の状態を調べた。凝集した分散液は、数分で容易に濾布の上に完全に濾過分離できた。ブロック共重合体を最初の分散液に加えなかった場合、上で述べたように温度を上げても粒子の凝集は起こらないか、起こっても無視できる程度に少量であった。この分散液は濾過するのが困難であり、約45分の濾過時間が必要であった。更に、酸化物の混合物の大半がフィルターを通過した。

試料を上述したように調べた結果を表3に示す。第2欄は、ブロック共重合体の添加量を示す。第3欄には、分散液の性質を示す。温度を50℃に上げたことによる凝集の度合を第4欄に列記する。最後に、加熱した分散液の濾過容易性を第5欄に示す。

表 3

試料 No	セラミック材料1g当りの ブロック共重合体量 (mg)	分散液の安定度	温度上昇後の 凝集度合	加熱分散液の 濾過容易性
1	0	—	—	±
2	3.5	—	—	±
3	6.8	±	+	+
4	9.9	±	+	+
5	12.8	+	+	+
6	15.8	+	+	+
7	19.2	+	+	+
8	31.9	+	+	+

記号は、以下の意味を有する。

分散液の安定度

— = 安定性不良、ブラウン粒子はない。

± = 妥当な安定性、粒子の50%までがブラウン運動を示す。

＋ = 優良な安定性、全ての粒子がブラウン運動を示す。

#### 温度上昇後の凝集度合

－ = 効果なし

＋ = 優良な効果、完全に凝集

#### 濾過容易性

－ = 濾過性不良

± = 妥当な濾過性

＋ = 優良な濾過性

表3に示すように、試料1と2は依然妥当な濾過性を示した。このことは、分散液の安定性が不良であるという事実に帰することができる。つまり、このことは初期の分散液が既に一部凝集していたことを意味している。温度の上昇は、凝集には何ら影響を与えていない。分散液の安定性が良くないため、得られた沈殿物は最適に均一化されていない。

表3から更に、最適の結果を得るためには、使用したセラミック粉末1グラム当たり約10mgのブロック共重合体が必要であることが判る。

実施例4：酸化物の混合物の水性分散液の安定性及び凝集性に対するPVME濃度の影響

実施例1（表2）に記載したように、水を加えて、ボールミル内で金属酸化物の粉末混合物を粉碎・混合した。表4（第2欄）に記載するように、異なる量のPVMEを水に加えた。平均粒径が約2ミクロンとなるまで得られたスラリー（分散液）を粉碎した。スラリー中の金属酸化物の重量はスラリー1グラム当たり0.5gであった。試料を取り出し、顕微鏡で分散液の安定度を決定した。この試験では、安定化した粒子、即ちブラウン運動を示す粒子（『ブラウン粒子』とも称す）の量、並びに、凝集した、従って不安定な粒子の量を決定した。分散液の温度を50℃に上げ、その結果として分散液が凝集したかどうかおよび凝集の

度合を試料を取り出して決定した。加熱した混合物を濾布を用いて濾過し濾過容易性を決定した。結果を表4に示す。

表 4

試料 No.	酸化物1g当たり P V M E 量 (mg)	分散液の安定度	温度上昇後の 凝集度合	加熱分散液の 濾過容易性
1	0	—	—	±
2	2.7	—	—	±
3	5.3	±	±	±
4	7.7	+—	±	+
5	10.0	+±	+	+
6	13.0	++	+	+
7	26.0	++	+	+
8	41.0	++	+	+
9	54.0	++	+	+

記号は、以下の意味を有する。

分散液の安定度

- = 全く不安定、ブラウン粒子はない。
- ± = 半数未満の粒子がブラウン粒子
- +— = 半数の粒子がブラウン粒子
- +± = ほとんど全ての粒子がブラウン粒子
- ++ = 全ての粒子がブラウン粒子（最適に安定化）

温度上昇後の凝集

- = 効果なし、温度を上げて凝集せず
- ± = 実質的に完全に凝集
- +

#### 濾過容易性

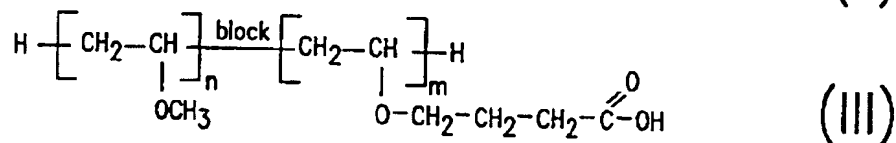
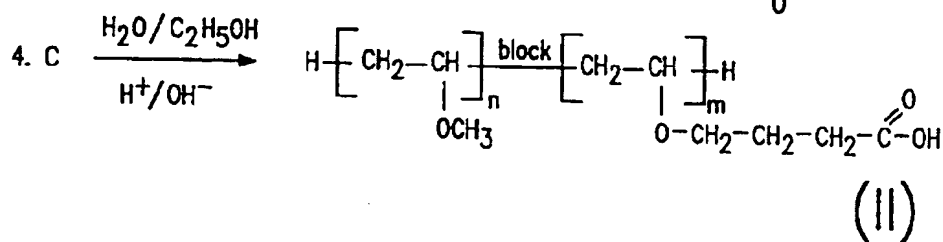
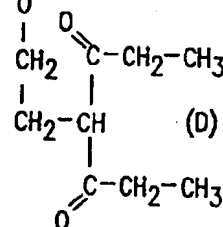
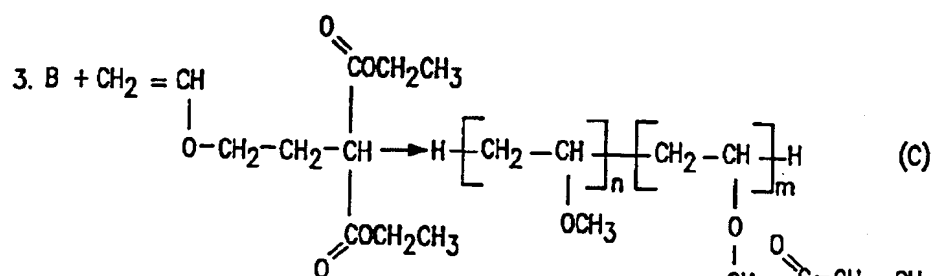
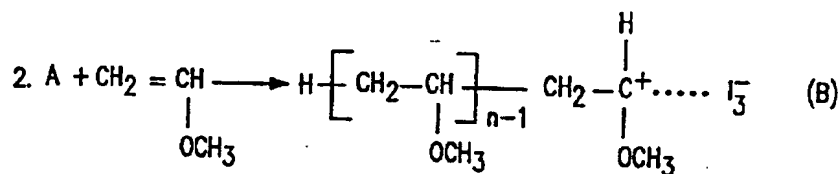
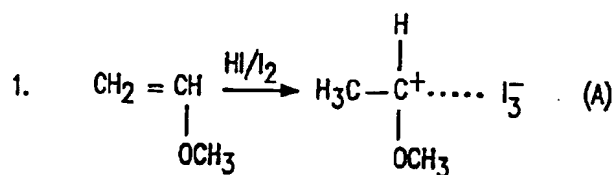
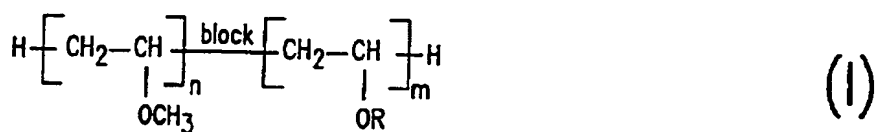
± = 妥当な濾過性

＋ = 優良な濾過性

試料 1 と 2 の妥当な濾過性については、実施例 3 の試料 1 と 2 について述べたコメントと同一のコメントが当てはまる。

表 4 は、酸化物の混合物を分散しかつ凝集させる場合に最適の結果を得るには、酸化物 1 グラム当たり 1 0 m g の P V M E が必要であることを示している。

【图 1】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/IB 95/00234

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
IPC6: B01D 21/01, C02F 1/56, C08F 293/00 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
IPC6: B01D, C02F, C08F		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
WPI		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0246105 A2 (FOSPUR LIMITED), 19 November 1987 (19.11.87)	1-8
	---	
A	EP 0455077 A2 (BAYER AG), 6 November 1991 (06.11.91)	1-8
	-----	
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
12 July 1995		14 -07- 1995
Name and mailing address of the ISA/ Swedish Patent Office Box 5055, S-102 42 STOCKHOLM Facsimile No. +46 8 666 02 86		Authorized officer  Jack Hedlund Telephone No. +46 8 782 25 00

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International application No.  
PCT/IB 95/00234

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A2- 0246105	19/11/87	DE-A- 3777448 GB-A, B- 2190310 GB-A, B- 2225260 US-A- 4857221	23/04/92 18/11/87 30/05/90 15/08/89
EP-A2- 0455077	06/11/91	DE-A- 4014309	07/11/91

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

---

フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I		
C O 8 L 29/02			C O 8 L 29/02		
29/10	L G X	9166-4 J	29/10		L G X